

---

(19)

**KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**

---

**KOREAN PATENT ABSTRACTS**

(11)Publication  
number: **1020020095380 A**

(43)Date of publication of application:  
**26.12.2002**

---

(21)Application  
number: **1020010033617**

(71)Applicant: **POWERTECH INC.**

(72)Inventor: **KWON, O YUN**

(22)Date of filing: **14.06.2001**

(51)Int. Cl **C08K 3 /34**

---

**(54) POLYMER-NANOCOMPOSITE USING ACID-TREATED CLAY AND  
PREPARATION METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: A polymer-nanocomposite using an acid-treated clay and its preparation method are provided, to increase the interlayered distance of the intercalated compound by two times or more compared with the cation exchange method, thereby allowing the melted polymer to be introduced into the layer. CONSTITUTION: The polymer-nanocomposite comprises a clay which has a silanol group by being treated with an acid and has a laminated structure; a compound capable of hydrogen-bonding with the silanol group; and a polymer intercalated between the laminated structure. The method comprises the steps of treating clay with an acid; dispersing the treated

clay into a compound capable of hydrogen-bonding with the silanol group or a solution containing the compound to prepare an organic clay; and intercalating a polymer into the organic clay. The intercalation of the polymer is carried out by direct intercalation or melting compounding.

copyright KIPO 2003

#### Legal Status

Date of request for an examination (20010614)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (rejection)

Date of final disposal of an application (20040126)

Patent registration number ( )

Date of registration (00000000)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

# (19) 대한민국특허청 (KR) (12) 공개특허공보 (A)

(51) . Int. Cl. <sup>7</sup>  
C08K 3/34

(11) 공개번호 특2002 - 0095380  
(43) 공개일자 2002년12월26일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0033617  
(22) 출원일자 2001년06월14일

(71) 출원인 (주) 파워테크  
인천광역시 동구 송림동 294 산업용품유통센터 편익B - 512

(72) 발명자 권 오 윤  
전남 여수시 소호동 목련아파트 1동 404호

심사청구 : 있음

## (54) 산처리 점토를 이용한 고분자 - 점토 나노복합체 및 이의제조방법

### 요약

제조 공정이 단순하고 폐수의 배출이 전혀 없는 고분자 - 점토 나노복합체 및 이의 제조방법이 개시되어 있다. 점토를 산 처리하여 층내에 실란올기를 형성하도록 한다. 이후, 산처리된 점토를 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물 및 이를 포함하는 용액중 어느 하나에 분산시켜 유기 점토를 제조하도록 한다. 이때 유기점토라 함은 장쇄 아민을 비롯한 고분자의 모노머들을 층간삽입한 점토를 총칭하며, 얻어진 유기 점토의 층간에 고분자 물질을 삽입하거나 층간 중합함으로써 점토 - 고분자 나노복합체를 제조한다. 기존의 유기 점토 제조 방법인 장쇄 암모늄 이온과 같은 유기 양이온 교환법에 비하여 제조 공정이 단순할 뿐만 아니라, 미반응 유기물과 유기 용매를 재생해서 사용할 수 있기 때문에 폐수의 배출이 전혀 없다. 또한 유기 점토의 층간 거리를 용도에 맞게 다양하게 조절할 수 있으며, 특히 선형 아민 처리 시 층간 거리가 30Å 이상 크게 확장되기 때문에 상용화에 가장 용이한 용융 고분자에 직접 컴파운딩하여 나노복합체를 제조하는 것이 가능하다. 또한 산처리에 의해 형성된 실란올기는 여러 종류의 유기 염기형의 모노머에 대한 친화성이 뛰어나므로 모노머와의 직접합성을 통한 다양한 종류의 고분자 나노복합체의 제조가 가능하다.

대표도  
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에 따라 제조된 유기 점토에 대한 X - 선 회절분석 데이터이다.

도 2는 실시예 2에 따라 제조된 에폭시 - 몬트모릴로나이트 나노복합체에 대한 TEM 사진이다.

도 3은 실시예 3에 따라 제조된 나일론 - 6 - 몬트모릴로나이트 나노복합체에 대한 TEM 사진이다.

도 4는 실시예 4에 따라 제조된 나일론 - 6 - 몬트모릴로나이트 나노복합체에 대한 X - 선 회절 분석 데이터 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고분자 - 점토 나노복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 산 처리된 층상화합물의 층간에 장쇄 아민을 삽입하여 얻어진 분말을 사용하여 고분자를 직접 층간에 도입하여 얻어지는 고분자 - 점토 나노복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

점토는 암석 또는 광물의 분산물 중에 모래보다 잔 것의 총칭이며 습할 때는 점성을 가지며 토상을 나타내므로 점토(粘土)라 한다. 토양구성 입자의 기계적 분석에서는 보통 직경 0.01mm 이하의 것을 점토분이라 총칭한다. 카올리나이트, 할로이사이트, 피로필라이트와 같은 함수규산 마그네슘을 주성분으로 하는 것이 많지만 운모질 또는 녹니석질(綠泥石質) 광물과도 섞이므로 이들의 광물을 총칭하여 점토 광물이라 부른다.

고분자 - 점토 나노복합체는 범용성 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로까지 올릴 수 있게 해준다. 1987년 일본 도요타(Toyota) 연구진들이 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입시키고 층간 중합을 유도함으로써 층간 거리가 100Å 가까이 증가하는 박리 현상을 보고한 이래, 이에 대한 연구가 일본, 미국등 선진국에서 활발하게 진행중이다.

나노복합체 제조 기술은 열가소성 플라스틱, 일래스토마, 선진 복합재료와 코팅 분야에 중요한 상업적 응용이 기대되는 기술로서, 특히 고분자 수지의 내충격성, 인성 및 투명성의 손상 없이 강도와 강성도, gas와 액체 투과 억제능, 방염성, 내마모성, 고온 안정성 등을 획기적으로 높일 수 있는 것이다. 기존의 나노복합체 제조 기술은 주로 점토 광물을 대상으로 하며, 층상화합물로 대표되는 점토 광물은 층간 작용하는 반데르발스(van der Waals) 인력으로 인하여 고분자 수지에 직접 박리, 분산시키기는 어렵다. 따라서 고분자가 점토의 층과 층사이에 끼어들어 층과 층을 박리시켜 점토가 고분자에 분자 차원의 단위로 분산되게 하기 위해서는 점토의 층과 층사이를 사전에 충분히 확장시켜 층간 인력을 줄이고 친유기성 분위기로 바꾸어 주는 것이 가장 중요하다.

이러한 목적으로 장쇄(long chain) 암모늄 이온을 층 내의 교환가능 양이온과 사전 교환하여 층간 간격을 확장시켜 층간 인력을 약화시킨 후 고분자를 도입하여 박리, 분산시키는 방법을 이용하고 있다. 고분자를 도입하는 방법에는 용액법, 중합법, 컴파운딩(compounding)법 등이 있으며, 중합법과 컴파운딩법은 각각 80년대, 90년대에 기초 연구가 진행되어 현재 미국, 일본을 비롯한 서구 선진국에서 산업화 단계까지 진행된 공업 기반 기술이다.

나노복합체의 연구는 1960년대 이후 델라웨어(Delaware) 대학의 블룸스타인(Blumstein)과 일본의 사카모토(Sakamoto) 등이 각각 중합법으로 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드 삽입형 나노복합체를 제조한 것을 시작으로, 1987년 도요타 연구진들이 12 - 아미노라우릭 에시드(12 - aminolauric acid) 처리된 점토를 이용하여 폴리아미드 박리형 나노복합 재료를 개발하여 상업화하기에 이르렀다. 특히 도요타 연구진에 의해 개발된 점토 - 나일론 나노복합체는 단지 4.2% 정도의 점토를 첨가하는 것에 의해서도 충격 강도의 저하 없이 인장 강도와 탄성 강도가 약 100% 증가하는 놀라운 결과를 보여 주었다.

일반적인 무기물 충전에 의한 고분자의 인장 강도와 탄성 강도는 거의 변화가 없거나 다소 감소하는 것으로 알려져 있다. 미국 코넬대의 지아넬리스(Giannelis)는 중합법에 의한 점토-폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 박리형 나노복합 재료를 개발하여 수증기 투과능을 측정 한 결과, 약 5%의 점토 첨가에 의하여 400% 정도의 수증기 투과 억제 효과가 있음을 관찰하였다.

1980년대 말까지만 해도 유기화 점토에 직접 삽입 가능한 성분으로 저분자량의 단량체에 국한되는 것으로 인식되었으나, 지아넬리스 등은 폴리스티렌 용융체가 직접 삽입될 수 있음을 보여주었다. 1997년 도요타 연구진은 말레산 무수물-co-pp(maleic anhydride-co-pp) 올리고머를 이용하여 PP 박리형 나노복합 재료를 개발하기 이르렀다.

상기 열거한 기존 기술에서 공통적으로 채택하고 있는 나노복합체 제조 공정은 장쇄 암모늄 이온 교환된 유기 점토를 이용하거나, 양이온 형태의 단량체를 점토층 내 교환 가능 양이온과 이온 교환하여 층간 중합을 하는 방법에 기초를 두고 있다.

그런데, 이러한 양이온 교환법의 단점은 점토의 양이온 교환 용량의 한계로 인하여 충분한 양의 단량체가 층간 삽입되기 어렵기 때문에 층간 중합시 박리형 복합체가 얻어지기 어렵고 단순한 층간 삽입형 고분자 복합체가 얻어진다는 단점이 있다. 특히 장쇄 암모늄 이온은 독성이 있으며 복합 재료의 내부에 그대로 잔류하므로 물성에 영향을 줄 수도 있다. 또한 층간 삽입된 장쇄 암모늄 분자의 배향은 교환된 암모늄 양이온의 양에 의존하여 층 표면과 나란히 누운 단분자 혹은 2 분자막 그리고 층 표면에 수직으로 배향된 라멜라 구조 등의 다양한 분자 배향을 나타내며 그에 따른 층간 거리도 다양하게 나타난다. 따라서 기존의 암모늄 양이온 교환법에서는 점토의 이온 교환 용량의 한계로 인하여 교환될 수 있는 장쇄 암모늄 양이온의 양이 제한적이며, 이것이 층간 거리를 장쇄 암모늄 이온의 사슬 길이 이상으로 확장시킬 수는 없는 원인으로 작용한다. 이러한 조건에서 합성한 유기 점토는 층간 거리가 15Å 이상 확장될 수 없으므로 용융 고분자가 직접 층내로 삽입되기 어렵다.

또한 기존의 방법은 아민을 산과 함께 녹인 수용액 혹은 장쇄 암모늄 양이온 계면활성제를 녹인 수용액에 이온교환용량(100meq/100g 이상)이 대단히 큰 점토 광물을 ~2 중량부로 분산 후 가온 하에서 이온 교환하고 여과 건조하는 과정을 거친다. 이러한 유기 양이온 교환법에서 가장 큰 문제는 콜로이드상의 점토 입자를 수용액 상에서 분리하는 절차와 양이온 계면활성제 혹은 산과 염이 포함된 98 중량부에 해당하는 유독성 폐수를 처리해야 하는 점이다. 즉 2톤의 유기 점토를 생산하기 위하여 98톤의 폐수를 분리 처리해야 하는 것이다. 특히 콜로이드 상으로 분산된 유기 점토의 회수에 많은 시간과 공정상의 정밀한 기술을 요한다.

이에 따라, 점토의 장쇄 암모늄 처리에 따른 공정 비용이 과다하여 유기 점토의 단가가 지나치게 고가인 관계로 나노복합체의 제조 시 특수한 부품이 아닌 범용재료에 대해서는 경제성이 거의 없는 실정이다. 범용적인 실용화를 위해서는 나노복합체 제조용 점토의 단가를 낮추는 것이 필수적이다. 또한 기존의 유기 양이온 교환법에 의한 나노복합체의 제조는 층간 삽입될 수 있는 유기 분자가 점토의 층 내에 존재하는 교환가능 양이온과 같은 양이온의 형태라야 하기 때문에 유기 암모늄 이온 중에 국한된 방법일 수밖에 없었다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 점토를 산처리하여 실란올기를 형성하고, 여기에 수소결합 가능한 화합물을 첨가하는 것에 의해 층간 간격이 큰 유기 점토를 형성한 후, 층간에 모노머 혹은 고분자를 도입하여 얻어지는 나노복합체를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기한 방법에 따라 제조되어 점토의 층간에 장쇄 아민을 삽입하여 얻어지는 유기 점토를 사용하여 층간에 고분자를 직접 도입하여 점토 층들을 용이하게 박리, 분산시킬 수 있는 고분자-점토 나노복합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 중간 간격이 양이온 교환법의 거의 두 배 이상까지 확장되어 용융 고분자가 직접 층 내로 도입 가능한 유기 점토의 제조 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는

산처리되어 층내에 실란올기를 갖고, 층상 구조를 갖는 점토;

상기 실란올기와 수소 결합 가능한 화합물; 및

상기 층상 구조에 분산되어 층간 삽입된 고분자로 구성된 고분자-점토 나노복합체를 제공한다.

상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물은 분자내에 적어도 하나의 고립전자쌍을 가지며, 아민 화합물, 유기 지방산 및 이소시아네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나가 바람직하게 적용된다.

상기한 본 발명의 다른 목적은

점토를 산처리하여 층내에 실란올기를 형성하는 단계;

산처리된 점토를 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물 및 이를 포함하는 용액중 어느 하나에 분산시켜 유기 점토를 제조하는 단계; 및

얻어진 유기 점토의 층간에 고분자 물질을 삽입하는 단계를 포함하는 고분자-점토 나노복합체의 제조 방법에 의해 달성된다.

상기 유기 점토의 층간에 고분자 물질을 삽입하는 단계는 고분자를 용매에 용해시키고 여기에 유기 점토를 분산시키거나, 고분자를 용융시켜 상기 유기 점토의 층간에 직접 삽입시키는 용융점파운딩법에 의해 수행되거나, 상기 유기 점토의 존재하에 고분자 중합 반응을 수행하는 것에 의해 수행될 수 있다.

본 발명에서는 또한

점토를 산처리하여 층내에 실란올기를 형성하는 단계; 및

산처리된 점토를 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물 및 이를 포함하는 용액중 어느 하나에 분산시켜 유기물이 층간 삽입된 유기 점토를 제조하는 단계를 포함하는 유기 점토의 제조 방법을 제공한다.

특히, 상기 산처리 단계는 상기 점토를 0.01~0.5M 농도의 무기산에 1~10 시간 동안 침윤하는 공정을 포함하거나 상기 점토 10~50 중량부를 암모니아 용액 0.1~10 중량부에 1~10 시간 동안 침윤하는 공정을 포함하여 이루어진다.

상기 유기 점토는, 산처리된 점토를 0~60℃의 온도 범위에서 5분~24 시간 동안 0.1~2M 농도의 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물을 포함하는 용액에 분산시키는 공정에 따라 제조될 수 있으며, 얻어지는 유기 점토의 층간 거리는 적어도 15Å 이상이 된다.

본 발명은 산 처리된 층상화합물의 층간에 장쇄 아민을 직접 혹은 유기용매 하에서 층간 삽입한 분말을 용융 고분자에 점파운딩하여 고분자를 직접 층간에 도입하여 점토 층들을 박리시키거나, 고분자 단량체 혹은 고분자 개시제를 직접 혹은 유기용매를 이용하여 산 처리점토의 층간에 삽입하여 단량체를 층간 중합하여 점토 층들이 고분자에 박리 분산되게 하여 고분자-점토 나노복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

본 발명에 따른 방법은 층상화합물의 교환 가능한 양이온을 수소 이온으로 교환하여 실란올기를 형성시켜 층 내 분위기를 친유기성으로 바꾼 후, 아민류, 유기 지방산, 이소시아네이트를 비롯한 고급 알코올류와 직접 반응 시키거나, 이들을 유기용매에 녹인 용액과 반응시켜 층 내부 표면에 존재하는 실란올기와 수소 결합에 의해 층간에 삽입되게 하는 방법에 기초를 두고 있다.

본 발명에서 실현하고자 하는 나노복합체 제조 공정은 점토 광물의 층 내 교환 가능한 양이온을  $H^+$ 로 교환하여 층 내에 실란올( $Si-OH$ )기를 형성시켜 친 유기성의 유기 점토를 만든 후 장쇄 아민을 직접 혹은 유기 용매 하에서 층간 삽입한 분말을 용융 고분자에 컴파운딩하여 고분자를 직접 층간에 도입하여 점토 층들을 박리시키거나, 고분자 단량체 혹은 고분자 개시제를 직접 혹은 유기용매를 이용하여 산 처리 점토의 층간에 삽입하여 단량체를 층간 중합하여 점토 층들이 고분자에 박리 분산되게 하여 고분자-점토 나노복합체를 제조하는 것이다.

좀 더 구체적으로 설명하면, 점토의  $H^+$  이온 교환은 점토광물 종을 0.01~0.5 M 무기산에 직접 침윤하여 상온에서 1~10 시간 정도 방치하거나, 10~50 중량부의 점토를 0.1~10 중량부의 암모니아 용액에 침윤시켜 상온에서 1~10 시간 정도 방치한 후, 세척, 여과, 건조함으로써 수행된다. 건조후 H-점토 화합물을 얻게 된다.

이때 점토 광물의 종류로는 카올리나이트(Kaolinite), 세르펜틴(Serpentine), 탈크(Talc), 세멕타이트(Semectite), 버미큘라이트(Vermiculite), 일라이트(Illite), 마이카(Mica), 브리틀 마이카(Brittle Mica), 클로라이트(Chlorite)를 비롯하여 마가다이트(Magadiite), 케니아이트(Kenyaite), 마카타이트(Makatite), 나트로실라이트(Natrosilite), 카네마이트(Kanemite) 등을 이용할 수 있다. 또한 층상 티타네이트(Layered Titatate), 층상 알루미늄 포스페이트(Layered aluminium phosphate), 층상 알루미늄 더블 하이드록사이드(Layered aluminium double hydroxide)를 비롯한 각종 층상 화합물도 적용될 수 있다.

상기한 방법에 따라 층상 화합물의 교환 가능한 양이온을 수소 이온으로 교환하여 실란올기를 형성시켜 층 내 분위기를 친 유기성으로 바꾼 후, 아민류, 유기 지방산, 이소시아네이트를 비롯한 고급 알코올류와 직접반응 시키거나, 이들을 유기용매에 녹인 용액과 반응시켜 층 내부표면에 존재하는 실란올기와 수소결합에 의해 층간에 삽입되게 하는 방법에 기초를 두고 있다.

본 발명에서 중간 매개체로 합성되는 유기 점토는 층간 거리를 용도에 맞게 다양하게 조절할 수 있으며, 적어도 15Å 이상이 되며, 특히 선형 아민 처리 시 층간 거리가 30Å 이상 크게 확장되기 때문에 상용화에 가장 용이한 용융 고분자에 직접 컴파운딩하여 나노복합체를 제조하는 것이 가능하다.

좀 더 구체적으로 설명하면, 얻어진 H-점토의 층간에 도입되는 유기 염기로서는 탄소수가 6~18개인 선형 1차 아민, 탄소수가 6~18 개인 디아민, 탄소수가 2~18 개인  $\omega$ -아미노산을 비롯하여, 폴리옥시디아민, 디이소시아네이트, 에틸렌옥사이드, 플로릴렌 옥사이드, 아디프산, 벤조산, 비스페놀-A 등과 같이 분자 내에 1개 이상의 고립 전자쌍을 갖거나 실란올기와 수소 결합 가능한 모든 분자종이 가능하다. 유기 용매로서는 액화 석유 가스를 비롯한 모든 액화 가스와 비점과 점도가 낮은 알콜류, 에테르류, 저급 탄화수소류가 바람직하다.

아민의 경우, 적용되는 용액의 농도는 0.1M~2M 범위가 적당하며, 아민 용액에 대한 산 처리 점토의 분산량은 5~50 중량부가 적당하며, 더욱 바람직하게는 20 중량부가 적당하다. 반응 온도는 0~60℃, 더욱 바람직하게는 35℃가 적당하다. 반응 시간은 5분 내지 24시간, 바람직하게는 1시간이 적당하다. 적절한 조건에 따라 유기 점토를 제조하게 된다.

이후, 제조된 유기 점토를 이용하여 고분자-점토 나노복합체를 제조하도록 한다.

수소 처리된 점토는 실란올기를 갖고 있으므로 아민, 알코올, 지방산과 같이 분자 내에 고립전자쌍을 갖는 모든 루이스 염기와 층간화합물을 형성할 수 있으므로 고분자 종류에 따른 다양한 나노복합체의 제조가 가능하다. 즉, 폴리스티렌,

PP 그리고 PE 같은 범용 고분자에 대해서는 장쇄 아민을 처리하여 층간 거리를 30 Å 이상 최대한 확장하여 용융 고분자가 직접 층 내로 확산될 수 있게 하여 직접 컴파운딩에 의해 고분자-점토 나노복합체의 제조가 가능하도록 할 수 있는 것이다.

또한 고분자를 용매에 녹인 용액에 장쇄 아민 처리된 점토를 분산시키면 층 내 아민 분자가 용매에 의해 용매화되어 추가적인 층간 거리 확장이 유발되고 뒤이어 용매화된 고분자가 점토 층 내로 확산되어 층과 층 사이를 박리시키면서 분산되며 건조하여 용매를 회수하면 점토층 하나 하나에 고분자가 코팅된 나노복합체 분말이 얻어지게 된다.

고분자 용액의 적용시, 용액은 상온, 상압 혹은 가온, 가압 조건에서 상용 고분자를 용매에 0.01~10 중량부로 녹여서 제조하며, 여기에 유기 점토를 0.01~1 중량부 분산시켜 상온, 상압 혹은 가온, 가압 조건에서 1~10시간 반응시키고 용매를 여과 혹은 가온, 증발시켜 회수함으로써 이루어진다. 이때 고분자 수지는 에폭시, 스티렌, PP, PE, 테프론을 비롯한 모든 상용고분자가 이용될 수 있으며, 용매는 액화 이산화탄소, 액화 석유가스를 비롯한 모든 상용 액화가스 및 벤젠, 크실렌을 비롯한 모든 상용 용매가 이용될 수 있다.

유기 점토의 층간에 고분자 물질을 삽입하는 다른 방법으로는 유기 점토의 존재하에 고분자 중합 반응을 수행하는 것에 의해 수행될 수 있다.

에폭시의 경우 폴리옥시프로필렌디아민(polyoxypropylenediamine)과 같은 경화제, 에폭시 단량체, 아민 그리고 산 처리 점토를 함께 혼합하여 단일 단계 반응에 의하여 에폭시-점토 나노복합체를 제조할 수 있다. 또한 나일론-6의 경우 개시제인  $\omega$ -아미노산과  $\epsilon$ -카프로락탐, 그리고 산 처리 점토를 혼합 후 직접 합성하거나, 알콜 혹은 물 중에서 반응시킴으로써 나일론-6-점토 나노복합체를 제조할 수 있다. 폴리아미드의 경우 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine)과 아디프산(adipic acid) 그리고 산 처리 점토를 함께 혼합하여 반응시키면 폴리아미드-점토 나노복합체가 얻어진다.

폴리우레탄의 경우 디이소시아네이트와 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드 그리고 산 처리 점토를 함께 반응시켜 폴리우레탄-점토 나노복합체를 얻을 수 있다. 폴리카보네이트의 경우 비스페놀-A와 산 처리 점토를 혼합하여 가열하여 녹이고, 포스젠 가스와 반응시켜 폴리카보네이트-점토 나노복합체를 제조할 수 있다. 그 외에 단량체가 루이스 염기 형태인 모든 고분자의 합성에 산처리 점토를 적용하여 점토-고분자 나노복합체의 합성이 가능하다.

이하, 본 발명을 제조에 및 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하기로 한다.

#### < 실시예 1 >

500ml의 물에 몬트모릴로나이트 200g을 분산시키고 상온에서 교반하면서 0.1M HCl 용액을 pH 2가 될 때까지 적가하였다. 더 이상의 pH 변화가 없을 때 여과하고 증류수로 3회 세척한 후 80°C에서 건조하였다. 건조된 H-몬트모릴로나이트(H-montmorillonite) 20 중량부를 1M 도데실아민-헥산(dodecylamine-hexane) 용액에 분산시킨 후 교반하면서 35°C에서 1시간 동안 반응시켰다. 여과 후 용매로 세척하고 50°C에서 건조하여 유기-몬트모릴로나이트를 제조하였다.

도 1에 나타난 X-선 회절분석 데이터는 아민 층간 삽입된 유기-몬트모릴로나이트의 기본 간격(basal spacing)이 50 Å(첫번째 피크의 D-SPACE로 표현된 거리)을 보여주어 층간 거리가 종래에 비해 35 Å 정도 확장되었음을 보여준다.

#### < 실시예 2 >



에폭시와 경화제로서 폴리옥시프로필렌디아민을 50℃에서 혼합한 후, 실시예 1에서 제조한 유기-몬트모릴로나이트 5 중량부를 가하여 80℃에서 경화시켜 에폭시-몬트모릴로나이트 나노복합체를 제조하였다.

도 2에 나타난 나노복합체의 TEM 사진을 보면 몬트모릴로나이트의 실리케이트 층들의 간격이 ~60Å 정도 확장되었으며, 에폭시 매트릭스에 거의 박리된 상태로 분산되었음을 알 수 있다.

#### < 실시예 3>

6-아미노산 13g을 50% 에탄올 수용액 100ml에 녹인 후, 실시예 1에서 제조한 산 처리된 H-몬트모릴로나이트 10g을 분산시켜 25℃에서 1시간 동안 저어주면서 반응시키고 침전을 여과, 분리하여 50℃에서 건조한 결과 층간거리가 6Å 증가된 6-아미노산이 층간 삽입된 몬트모릴로나이트가 얻어졌다. ε-카프로락탐 100g과 6-아미노산-몬트모릴로나이트 층간삽입화합물 5g을 500ml 3구 플라스크에 넣고 온도를 100℃로 올린 다음 30분 동안 저어준 후, 260℃에서 24시간 동안 합성하였다.

도 3에 합성된 나일론-6 수지에 대한 TEM 사진을 나타내었는데, 실리케이트 층들이 ~80Å 간격으로 분리된 박리형 나일론-6-점토 나노복합체로 전환되었음을 확인할 수 있다.

#### < 실시예 4>

ε-카프로락탐 100g과 6-아미노산 13g, 그리고 실시예 1에 따라 제조된 산 처리된 H-몬트모릴로나이트 5g을 500ml 3구 플라스크에 넣고 온도를 100℃로 올린 다음 30분 동안 저어준 후, 260℃에서 24시간 동안 합성하였다.

도 4에 합성된 나일론-6-점토에 대한 X-선 회절분석 그래프를 나타내었다. 첫 번째 피크(2θ가 약0.5도일 때)로부터 층간 거리를 환산하면, 실리케이트 층들이 ~100Å 간격으로 분리된 박리형 나일론-6-점토 나노복합체로 전환되었음을 확인할 수 있다.

#### < 실시예 5>

500ml 3구 플라스크에 4,4'-디아미노디페닐에테르 5.2g과 디메틸아세트아미드 45g, 실시예 1에서 얻어진 산 처리된 H-몬트모릴로나이트 2g을 혼합하고 30℃에서 30분 동안 혼합하였다. 추가로 파이로메트릭 디언하이드라이드(pyromerticdianhydride) 6g을 가하고 30℃에서 1시간 동안 저어주면서 반응시켜 폴리아믹산을 얻고 시계 접시에 옮긴 다음 100℃에서 1시간, 150℃에서 1시간, 300℃에서 2시간동안 가열하여 몬트모릴로나이트-폴리이미드 필름 나노복합체를 얻었다.

#### < 실시예 6>

말레산 무수물로 처리한 PP 수지(MPO)와 실시예 1에서 합성한 아민처리된 유기-몬트모릴로나이트를 3:1의 중량비로 혼합하여 200℃에서 완전히 녹인 후, 이것을 PE 분말과 200~230℃에서 용융 컴파운딩하여 나노복합체를 제조하였다.

#### < 실시예 7>

PP분말과 실시예 1에서 합성한 아민처리된 유기-몬트모릴로나이트를 200~230℃에서 용융 컴파운딩하여 나노복합체를 제조하였다.

#### < 실시예 8>

PE분말과 실시예 1에서 합성한 아민처리된 유기-몬트모릴로나이트를 200~230℃에서 용융 컴파운딩하여 나노복합체를 제조하였다.

#### < 실시예 9>

말레산 무수물로 처리한 PE (MPO)와 실시예 1에서 합성한 아민처리된 유기-몬트모릴로나이트를 3:1의 중량비로 혼합하여 200℃에서 완전히 녹인 후, 이것을 PP 분말과 200~230℃에서 용융 컴파운딩하여 나노복합체를 제조하였다.

#### < 실시예 10>

폴리스티렌 수지 10g을 50g의 크실렌에 완전히 녹인 다음, 실시예 1에서 합성한 아민 처리된 유기-몬트모릴로나이트 10g을 분산하여 60℃에서 1시간 동안 반응시키고, 시계 접시에 옮겨 100℃에서 용매를 완전히 증발시키면 몬트모릴로나이트-스틸렌 고분자 나노복합체가 얻어진다.

이상과 같은 방법으로 제조된 산 처리된 점토의 뛰어난 친유기성은 유성페인트의 농축제(thickner)로서 뿐만 아니라 화장품의 첨가제로서 이용이 기대된다. 또한 고분자-점토 나노복합체는 범용성 고분자의 기계적 물성을 크게 향상시켜 줄 수 있는 것이다.

#### 발명의 효과

이상과 같이 본 발명에서는 층상 화합물의 층간거리가 양이온 교환법의 거의 두 배 이상까지 확장되어 용융 고분자를 층 내로 직접 도입하는 것이 가능하다. 이것은 본 발명이 기존의 양이온 교환법에 의한 유기물의 층간 삽입과 달리, 점토 광물의 산 처리에 의해 생성된 층 내부 실란올기와 아민 분자간의 수소 결합을 이용한 층간 삽입에 기초를 두고 있기 때문이다.

유기 용매에 아민을 녹이고 여기에 산 처리된 점토 광물을 분산시키면 용매화된 아민 분자는 실란올기와 수소 결합되면서 신속히 층 내부로 확산되며, 이때 아민 분자의 층간 삽입은 양이온 교환법에서처럼 교환가능 양이온이 있던 자리(실란올기)에만 국한되는 것이 아니라, 실란올기에 수소 결합된 아민과 결합되지 않는 자유 아민과의 부가적인 분자간 상호 작용에 의하여 다량의 아민 분자가 추가적으로 층간 삽입될 수 있으며, 이로 인하여 층 내 아민 분자 집합체의 배열이 라멜라 이중층 구조를 형성함으로써 층간 간격이 아민 분자의 사슬 길이의 두 배까지 쉽게 확장될 수 있는 것이다.

따라서 장쇄 암모늄 이온 교환 점토에 의해서는 실현되기 어려웠던 고분자에 직접 용융 컴파운딩이 가능하게 된다. 이러한 효과는 아민 뿐만 아니라 단량체 분자의 층간 삽입 반응 메카니즘에도 동일하게 적용될 수 있다. 즉 보다 많은 양의 단량체가 수소 결합에 의해 층간 삽입이 가능하여 층간 중합 시 박리형 고분자 나노복합체가 얻어질 수 있는 것이다.

기존의 유기 점토 제조 방법인 장쇄 암모늄 이온과 같은 유기 양이온 교환법에 비하여 제조 공정이 단순할 뿐만 아니라, 미반응 유기물과 유기 용매를 재생해서 사용할 수 있기 때문에 폐수의 배출이 전혀 없다. 또한 본 발명에서 합성된 유기 점토는 층간 거리를 용도에 맞게 다양하게 조절할 수 있으며, 특히 선형 아민 처리 시 층간 거리가 30Å 이상 크게 확장되기 때문에 상용화에 가장 용이한 용융 고분자에 직접 컴파운딩하여 나노복합체를 제조하는 것이 가능하다.

이상에서는 본 발명의 실시예에 따라 본 발명이 설명되었지만, 본 발명의 사상을 이탈하지 않는 범위 내에서 다양한 변형이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자라면 명확히 인지할 수 있을 것이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

산처리되어 층내에 실란올기를 갖고, 층상 구조를 갖는 점토;

상기 실란올기와 수소 결합 가능한 화합물; 및

상기 층상 구조에 분산되어 층간 삽입된 고분자로 구성된 고분자-점토 나노복합체.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 점토가 카올리나이트(Kaolinite), 세르펜틴(Serpentine), 탈크(Talc), 세멕타이트(Semectite), 버미큘라이트(Vermiculite), 일라이트(Illite), 마이카(Mica), 브리틀 마이카(Brittle Mica), 클로라이트(Chlorite), 마가다이트(Magadiite), 케니아이트(Kenyaite), 마카타이트(Makatite), 나트로실라이트(Natrosilite), 카네마이트(Kanemite), 층상 티타테이트(layered Titatate), 층상 알루미늄 포스페이트(layered aluminium phosphate) 및 층상 알루미늄 더블 하이드록사이드(layered aluminium double hydroxide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물이 분자내에 적어도 하나의 고립전자쌍을 가지며, 아민 화합물, 유기 지방산 및 이소시아네이트 화합물 중에서 어느 하나인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

## 청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물이 탄소수가 6~18개인 선형 1차 아민, 탄소수가 6~18개인 디아민, 탄소수가 2~18개인  $\omega$ -아미노산, 폴리옥시디아민, 디이소시아네이트, 에틸렌옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 아디프산, 벤조산 및 비스페놀-A로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 고분자-점토 나노복합체가 에폭시-점토, 나일론-6-점토, 폴리아미드-점토, 폴리우레탄-점토, 폴리카보네이트-점토, 폴리스티렌-점토, 폴리에틸렌-점토, 테플론-점토 및 폴리프로필렌-점토 나노복합체중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

## 청구항 6.

점토를 산처리하여 층간에 실란올기를 형성하는 단계;

산처리된 점토를 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물 및 이를 포함하는 용액중 어느 하나에 분산시켜 유기 점토를 제조하는 단계; 및

얻어진 유기 점토의 층간에 고분자 물질을 삽입하는 단계를 포함하는 고분자-점토 나노복합체의 제조 방법.

## 청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 유기 점토의 층간에 고분자 물질을 삽입하는 단계는 고분자를 용매에 용해시키고 여기에 유기 점토를 분산시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

## 청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 유기 점토의 층간에 고분자 물질을 삽입하는 단계는 고분자를 용융시켜 상기 유기 점토의 층간에 직접 삽입시키는 용융컴파운딩법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9.

제6항에 있어서, 상기 유기 점토의 층간에 고분자 물질을 삽입하는 단계는 상기 유기 점토의 존재하에 고분자 중합 반응을 수행하는 것에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 유기 점토의 존재하에 에폭시 모노머, 아민 및 경화제를 혼합, 반응시켜 에폭시-점토 나노복합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 유기 점토가 6-아미노산-점토 이고, 여기에  $\epsilon$ -카프로락탐을 첨가, 반응시켜 나일론-6-점토 나노복합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12.

제9항에 있어서, 4,4'-디아미노디페닐에테르 및 파이로메트릭디언하이드라이드를 첨가하고 반응시켜 폴리이미드-점토 나노복합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13.

점토를 산처리하여 층내에 실란올기를 형성하는 단계; 및

산처리된 점토를 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물 및 이를 포함하는 용액중 어느 하나에 분산시켜 유기물이 층간 삽입된 유기 점토를 제조하는 단계를 포함하는 유기 점토의 제조 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 산처리 단계는 상기 점토를 0.01~0.5M 농도의 무기산에 1~10 시간 동안 침윤하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15.

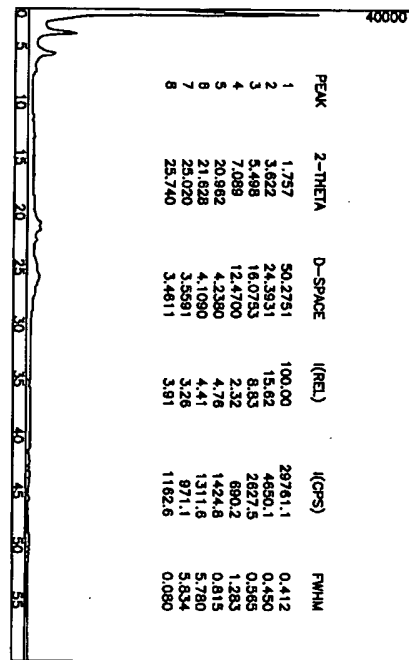
제13항에 있어서, 상기 산처리 단계는 상기 점토 10~50 중량부를 암모니아 용액 0.1~10 중량부에 1~10 시간 동안 침윤하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 16.

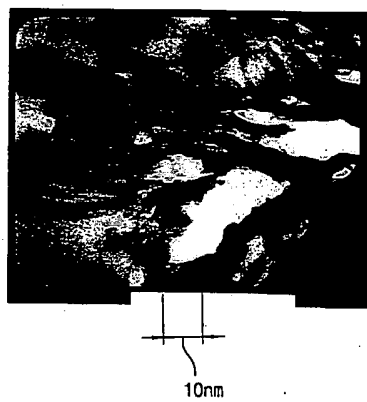
제13항에 있어서, 상기 유기 점토의 제조 단계가, 산처리된 점토를 0~60℃의 온도 범위에서 5분~24 시간 동안 0.1~2M 농도의 상기 실란올기와 수소결합 가능한 화합물을 포함하는 용액에 분산시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

도면

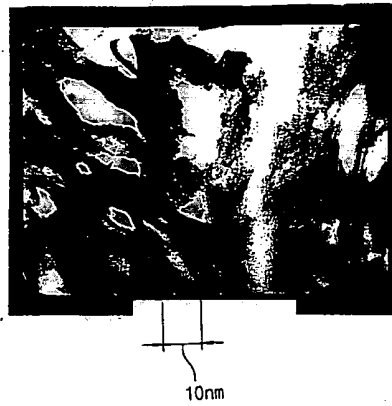
도면 1



도면 2



도면 3



도면 4

